

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-181685

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51) IntCl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 標示箇所
G 03 F 7/11 503
C 09 D 171/02 P L Q
H 01 L 21/027
// C 09 K 3/00 V
7352-4M H 01 L 21/30 574
審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-345213
(22)出願日 平成5年(1993)12月21日

(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者 畠山 潤
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内
(72)発明者 梅村 光雄
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

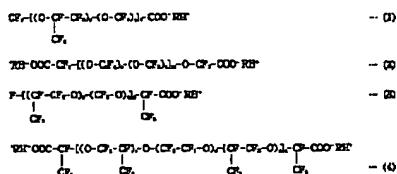
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光反射性防止材料及びパターン形成方法

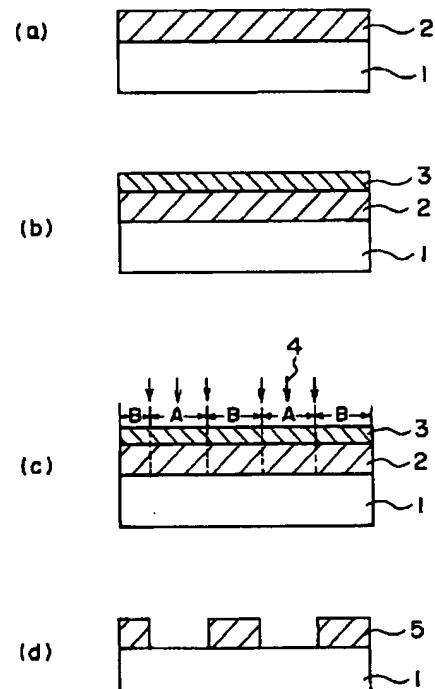
(57)【要約】 (修正有)

【目的】微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性が良い上、環境破壊の問題がなく実用的にレジストパターンを形成する。

【構成】下記一般式(1)～(4)で表されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物と水溶性アミノ化合物との塩の1種又は2種以上を含むことを特徴とする光反射性材料。



(式中p, q, rはそれぞれ0～10の整数で、m及びnは1～10の整数であり、Rは水溶性アミノ化合物である。)

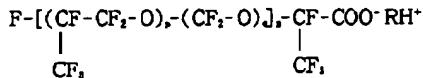
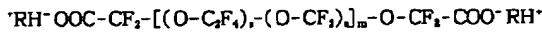
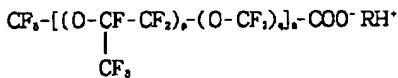


1

2

【特許請求の範囲】

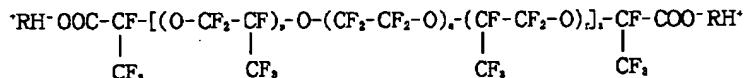
【請求項1】 下記一般式(1)～(4)で表されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物と水溶性アミノ化合物*



… (1)

… (2)

… (3)



… (4)

(式中p, q, rはそれぞれ0～10の整数で、m及びnは1～10の整数であり、Rは水溶性アミノ化合物である。)

【請求項2】 フォトレジスト層の上層として請求項1記載の光反射性防止材料からなる光反射防止性層を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止性層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にフォトレジストを用いたフォトリソグラフィーにおいて、凹凸のある基板上にも高精度の微細加工を可能にする光反射性防止材料及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、半導体集積回路の高集積化、高密度化に伴い、パターン形成プロセスにおけるパターン寸法の高精度化が要求されている。各種微細パターンの形成には、フォトレジストを所望のパターン形状に露光し、現像することによってレジスト像を得るフォトリソグラフィーと呼ばれる方法が一般に用いられている。

【0003】 しかしながら、基板に凹凸がある場合、段差部分でフォトレジスト層の膜厚が変動するために光干渉の影響を受け、従ってレジスト像の寸法精度が低下し、このことにより、正確なサイズにパターン加工ができないだけでなく、合わせ露光のためのアライメントマークの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるという問題もある。

【0004】 そこで、基板表面の凹凸によって生じる上記問題点を解決したパターン形成法として、多層レジスト法(特開昭51-10775号公報等)、ARC(レジスト下部に形成した反射防止膜)法(特開昭59-93448号公報)、ARCOR(レジスト部に形成した反射防止膜)法(特開昭62-62520号公報)などが提案されている。

*物との塩の1種又は2種以上を含むことを特徴とする光反射性防止材料。

【化1】

… (1)

… (2)

… (3)

… (4)

【0005】 しかし、多層レジスト法は、レジスト層を2層又は3層形成した後、パターン転写を行うことによってマスクとなるレジストパターンを形成する方法であるので工程数が多く、このため生産性が悪く、また中間層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題がある。

【0006】 また、ARC法は、レジスト層の下部に形成した光反射防止性膜をエッティングする方法であるため、エッティングによる寸法精度の低下が大きく、エッティング工程が増えるため生産性も悪くなるという問題がある。

【0007】 これに対し、ARCOR法は、レジスト層の上部に透明な光反射防止性膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、簡便かつ微細で、寸法精度及び合わせ精度が高いレジストパターンを形成することができる方法である。このARCOR法では、光反射防止性膜としてパーカルオロアルキルポリエーテル、パーカルオロアルキルアミン等のパーカルオロアルキル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることによって、レジスト層-光反射防止性膜界面における反射光を大幅に低減させ、このことによってレジスト像の寸法精度の向上を計るものである。

【0008】 しかしながら、上記パーカルオロアルキル化合物は、有機物との相容性が低いので塗布膜の厚さを制御するためにフロン等の希釈液で希釈して用いているが、現在、フロンは環境保護の観点からその使用が問題となっており、また、上記パーカルオロアルキル化合物は成膜の均一性に問題があり、光反射防止性膜として十分な性能を有するものではない。更に、上記パーカルオロアルキル化合物は、フォトレジストの現像前に反射防止膜をフロンで剥離しなければならないため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならなかったり、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなどの実用面でのデメリットが大きかった。

【0009】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、

50 微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便かつ環境

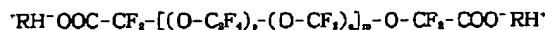
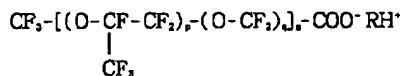
3

問題もなく、生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成するための光反射性防止材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

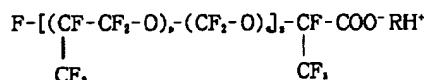
[0 0 1 0]

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため銳意検討を行った結果、下記一般式

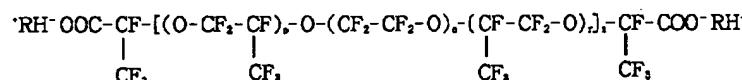
(1) ~ (4) で表されるフッ素化アルキルポリエーテ*



... (1)



... (8)



... (4)

(式中 p , q , r はそれぞれ 0 ~ 10 の整数で、 m 及び n は 1 ~ 10 の整数であり、 R は水溶性アミノ化合物である。)

【0012】即ち、上記フッ素化アルキルポリエーテル化合物と水溶性アミノ化合物との塩は、フッ素含有率が高く低屈折率（約1.3）であるが、この化合物の塩を含む材料でレジスト層の上層に光反射防止性層を形成した場合、光の反射率を大幅に低減することができるのでレジスト像の寸法精度を向上させることができ、また、屈折率が約1.3であっても塗膜が不可能又は塗膜均一性が悪い材料では、基板全面で光反射防止効果を得ることはできないが、上記一般式（1）～（4）で表される化合物の塩の1種又は2種以上を含む材料は、はじき、むら塗り等がほとんど生じることがなく塗膜均一性に優れているので、レジスト層の上層として塗布し、光反射防止性層を形成した場合、基板全面において安定した反射防止効果を得ることができることを見い出した。しかもこの材料は、特開昭62-625620号公報で光反射防止性膜の材料として提案されているパーカロオロアルキル化合物とは異なって分子末端にヒドロキシカルボニル基を有することから、アルカリ水溶液に可溶であり、水溶性アミノ化合物と混合させることによって水溶性塩になるので希釈液やリンス液として水が使用可能であり、それ故、環境破壊の心配がなく、かつ装置を増設することなく通常の現像ユニットで簡単に剥離すること

* ル化合物と水溶性アミノ化合物との塩の1種又は2種以上を光反射性防止材料として使用することにより、入射光の損失なしにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法精度の低下を防止し得、しかもフロン不要で剥離も簡単に行うことができるることを知見した。

[0 0 1 1]

【化2】

... (1)

り ができるものである。

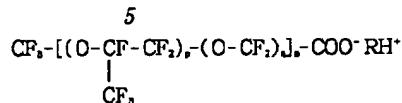
〔0013〕なお、従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行うには、ポジ型フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液（現像液であるアルカリ水溶液と、リソシス液である純水）で容易に剥離できる反射防止膜材料、即ち水溶性あるいはアルカリ可溶性材料が望ましい。従って、この条件を満たす上記式（1）～（4）の化合物の塩は、装置の増設が不要で装置の増設にかかる費用を削減し得るだけでなく、生産性の向上や歩留りを低下させることができ、非常に実用的である。

0 【0014】従って、本発明は、上記一般式（1）～（4）で表されるフッ素化アルキルエーテル化合物と水溶性アミノ化合物との塩の1種又は2種以上を含むことを特徴とする光反射防止性材料、及びフォトレジスト層の上層としてこの光反射防止性材料からなる光反射防止性膜を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止性膜を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

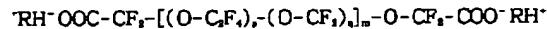
【0015】以下、本発明を更に詳しく述べると、本発明の光反射防止性材料は、下記一般式(1)～(4)で表されるフッ素化アルキルエーテル化合物と水溶性アミノ化合物との塩の1種又は2種以上を含むものである。

[0016V]

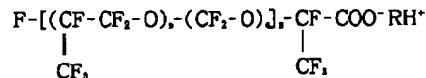
[4.3]



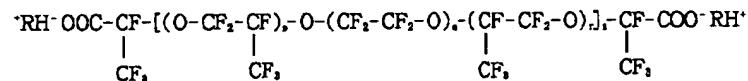
6



... (2)



... (3)



... (4)

(式中 p, q, r はそれぞれ 0 ~ 10 の整数で、m 及び n は 1 ~ 10 の整数であり、R は水溶性アミノ化合物である。)

【0017】ここで、上記式(1)～(4)中、 p 、 q 、 r はそれぞれ0～10、好ましくは0～7の整数であり、 m 及び n はそれぞれ1～10、好ましくは1～5の整数である。

〔0018〕また、上記式(1)～(4)において、Rの水溶性アミノ化合物としては、例えばトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液、水酸化テトラエチルアンモニウム溶液、水酸化テトラブロピルアンモニウム溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム溶液、コリン溶液、2, 2', 2''-二トロトリエタノール、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7(DBU)、1-デオキシ-1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-D-グルシトール、1-デオキシ-1-(メチルアミノ)-D-ガラクチトールなどが例示される。

【0019】この水溶性アミノ化合物は、上記式(1)～(4)における末端カルボキシリ基フッ素化アルキルポリエーテル化合物1モルに対して0.1～5モル、特に0.5～1.5モル添加することが望ましく、0.1モル未満ではフッ素アルキルポリエーテル化合物が水和できない場合があり、5モルを超えるとアルカリ性が強くなり、露光後のホトレジストとミキシングし、ホトレジストの表面を難溶化する場合がある。

【0020】本発明の光反射性材料には、上記フッ素化アルキルポリエーテル化合物と水溶性アミノ化合物との塩以外に界面活性剤、各種の水溶性ポリマーなどを添加することができる。この場合、界面活性剤としては、例えばペタイン系界面活性剤、アミンオキサイド系界面活性剤、アミンカルボン酸塩系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、或いはこれらのフッ素含有界面活性剤等を挙げることができ、その添加量は、上記式(1)～(4)のフッ素化アルキルポリエーテル化合物の塩100重量部に対して0.0001～

10重量部、特に0.001~1重量部が好ましい。

【0021】更に、成膜性を向上させるために各種の水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アミロース、デキストラン、セルロース、ブルラン等を添加してもよく、その添加量は、フッ素化アルキルポリエーテル化合物の塩100重量部に対して3～300重量部、特に30～100重量部が望ましい。添加量が3重量部に満たないと反射防止効果が低下する場合があり、300部を超えると成膜性が劣化する場合がある。

【0022】本発明の光反射防止性材料を用いたレジストパターンを形成するには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィー工程により行うことができる。まず、ケイ素ウェハー等の基板1上にスピンドル等の方法でフォトレジスト層2を形成し、このフォトレジスト層2の上に本発明の光反射防止性材料をスピンドル等の方法で塗布して光反射防止層3を形成し、光反射防止性膜3に波長200～500nmの紫外線4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図3(c)においてA部分を露光し、次いで光反射防止層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる。

【0023】この場合、希釈液としては純水を使用することができる。更に、光反射防止層の除去は、通常のポジ型フォトレジストの現像ユニットの利用が可能であり、純水でリノスすることにより容易に行なうことができる。

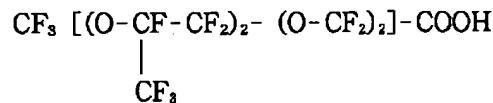
40 【0024】ここで、本発明の光反射防止性膜の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光 I_0 が空気-レジスト層界面でかなりの反射 I_{11} が起り、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基板界面で反射 I_{12} し、この反射光 I_{12} がレジスト層-空気界面で再度反射 I_{13} することが繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0025】これに対し、図3に示すように、レジスト50層2上に本発明の光反射防止性膜3を形成することによ

り、入射光 I_0 の空気-光反射防止性膜界面での反射 $I_{1,1}$ 、反射防止性膜-レジスト層界面での反射 $I_{1,5}$ を低減し得る。このように、 $I_{1,1}$ 、 $I_{1,5}$ を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また $I_{1,6}$ と $I_{1,7}$ は光の位相が逆であるので互いに弱め合い、レジスト層内での光多重干渉が抑制される。

【0026】即ち、反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率を n 、露光光の波長を λ とすると、光反射防止性膜の屈折率 n' を \sqrt{n} 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の奇数倍に近付ける程、この反射防止の反射率（振幅比）は低減する。従って、この場合、レジスト材料としてフェノールノボラック系の材料を用いると、その屈折率は約 1.7 であり、一方、上記式（1）～（4）の化合物の屈折率は約 1.3 であり、更に波長 365 nm (1 線) の光を用いる場合、光反射防止性膜の最適膜厚は約 700 Å の奇数であるから、かかる条件において、式（1）～（4）の化合物のいずれかを用いた場合における上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に發揮されるものである。

*



(5)

【0031】6インチウェハー上にサンプル1をディスペンスし、はじめに 300 rpm で 3 秒間、その後 50 00 rpm で 20 秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成し、エリプソメトリで膜厚と屈折率を測定した。

【0032】フォトレジスト（東京応化工業（株）製 THMR ip 1800、ブリベークは温度 90°C、時間 9 0 秒）膜厚を変えた 6 インチウェハー上にサンプル1をディスペンスし、はじめに 300 rpm で 3 秒間、その後 4000 rpm で 20 秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

【0033】1 線ステッパーで、1 ショット 4 mm² 平方の面積を露光量を変えてステッピング露光し、純水でリシスし反射防止膜を剥離した。その後温度 110°C で 9 0 秒ポストエクスピュアーベークし、現像液 NMD-※



(6)

【0037】6 インチウェハー上にサンプル2をディスペンスし、はじめに 300 rpm で 3 秒間、その後 50 00 rpm で 20 秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成し、エリプソメトリで膜厚と屈折率を測定した。

【0038】フォトレジスト（東京応化工業（株）製 THMR ip 1800、ブリベークは温度 90°C、時間 9 0 秒）膜厚を変えた 6 インチウェハー上にサンプル2をディスペンスし、はじめに 300 rpm で 3 秒間、その後 4000 rpm で 20 秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

【0039】1 線ステッパーで、1 ショット 4 mm² 平方の面積を露光量を変えてステッピング露光し、純水でリシスし反射防止膜を剥離した。その後温度 110°C で 9 50

*【0027】

【発明の効果】本発明の光反射性材料及びこれを用いたパターン形成方法は、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成することが可能で、しかも環境破壊の問題もなく実用性に優れているもので、フォトレジストを用いたフォトリソグラフィー、特に凹凸のある基板上への高精度の微細加工などに有効に利用することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0029】【実施例1】下記式（5）で示されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物 5.54 g とテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド 1.47 g と平均分子量 20×10^4 のブルラン 3 g と純水 100 g を混合させ、サンプル1をつくった。

【0030】

【化4】

※W（東京応化工業（株）製）で温度 23°C において 65 秒静止パドル現像を行い、純水リシスを行った。

【0034】完全に膜がなくなっている露光量を E_{th} とし、フォトレジスト膜厚の変動に対する E_{th} の変動の大きさより、フォトレジスト膜内の光干渉効果の大きさを求めた。

【0035】【実施例2】下記式（6）で示されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物 5.70 g とテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド 1.47 g と平均分子量 20×10^4 のブルラン 3 g と純水 100 g を混合させ、サンプル2をつくった。

【0036】

【化5】

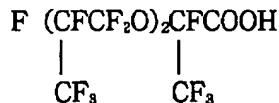
0 秒ポストエクスピュアーベークし、現像液 NMD-※W（東京応化工業（株）製）で温度 23°C において 65 秒静止パドル現像を行い、純水リシスを行った。

【0040】完全に膜がなくなっている露光量を E_{th} とし、フォトレジスト膜厚の変動に対する E_{th} の変動の大きさより、フォトレジスト膜内の光干渉効果の大きさを求めた。

【0041】【実施例3】下記式（7）で示されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物 4.96 g とテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド 1.47 g と平均分子量 20×10^4 のブルラン 3 g と純水 100 g を混合させ、サンプル3をつくった。

【0042】

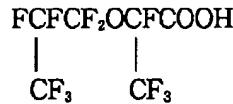
【化6】



【0043】6インチウェハー上にサンプル3をディスペンスし、はじめに300 rpmで3秒間、その後400 rpmで20秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成し、エリプソメトリで膜厚と屈折率を測定した。

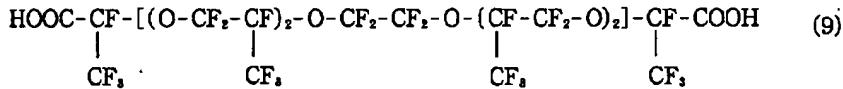
【0044】フォトレジスト（東京応化工業（株）製THMR1p1800、ブリベーカーは温度90℃、時間90秒）膜厚を変えた6インチウェハー上にサンプル1をディスペンスし、はじめに300 rpmで3秒間、その後4000 rpmで20秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

【0045】1線ステッパーで、1ショット4mm平方の面積を露光量を変えてステッピング露光し、純水でリシスし反射防止膜を剥離した。その後温度110℃で9*



【0049】このサンプル5を用いて実施例記1と同様に反射防止膜を形成し、膜厚と屈折率、フォトレジスト膜内の光干渉効果の大きさを求めた。

【0050】【実施例5】フッ素化アルキルポリエーテル化合物として下記式（9）で示される化合物を2.4※



【0052】【比較例】フォトレジスト（東京応化工業（株）製THMR1p1800、ブリベーカーは温度90℃、時間90秒）の膜厚を変えた6インチウェハーを、1線ステッパーで1ショット4mm平方の面積を露光量を変えてステッピング露光した。その後温度110℃、時間90秒ポストエクスピュアーベークし、現像液NMD-W（東京応化工業（株）製）で温度23℃、時間6.5秒静止パドル現像を行い、純水リシスを行った。

【0053】完全に膜がなくなっている露光量をE thとし、フォトレジスト膜厚の変動に対するE thの変動の大きさより、フォトレジスト膜内の光干渉効果の大きさを求めた。

【0054】上記実施例1～5の反射防止膜の膜厚、屈折率を表1に示し、フォトレジスト膜厚の変動に対するE thの変動の大きさを示すグラフを図4に示す。

【0055】

【表1】

(7)

*0秒ポストエクスピュアーベークし、現像液NMD-W（東京応化工業（株）製）で温度23℃において6.5秒静止パドル現像を行い、純水リシスを行った。

【0046】完全に膜がなくなっている露光量をE thとし、フォトレジスト膜厚の変動に対するE thの変動の大きさより、フォトレジスト膜内の光干渉効果の大きさを求めた。

【0047】【実施例4】フッ素化アルキルポリエーテル化合物として下記式（8）で示される化合物を3.30g使用する以外は上記1と同様にしてサンプル5をつくった。

【0048】

【化7】

(8)

※5g使用する以外は上記1と同様にしてサンプル6をつくった。

【0051】

【化8】

	反射防止膜	
	膜厚(Å)	屈折率
実施例1	720	1.38
実施例2	720	1.36
実施例3	700	1.37
実施例4	706	1.38
実施例5	703	1.37

【0056】表1及び図4の結果より、本発明の光反射性材料で形成した光反射防止性層を利用してパターンを形成すると、微細寸法精度及び合わせ精度が高いレジストパターンを簡単に作製できることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】リソグラフィー工程の概略図である。

【図2】基板にレジスト層のみを形成した場合の光散乱を示す概略図である。

【図3】基板に形成したレジスト層上に本発明の光反射防止性膜を形成した場合の光散乱を示す概略図である。

【図4】実施例1～3及び比較例で得られた反射防止膜を用いて形成したパターンにおいて、フォトレジスト膜

11

厚の変動に対する E_{th} の変動の大きさを示すグラフである。

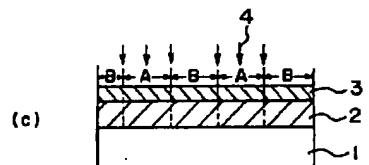
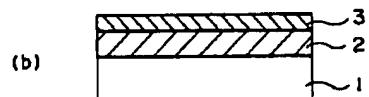
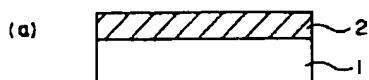
【符号の説明】

1 基板

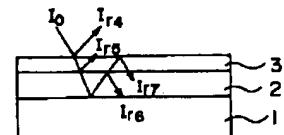
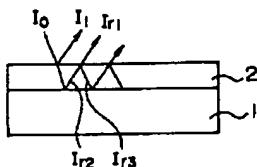
2 フォトレジスト層
3 光反射防止層
4 紫外線
5 レジストパターン

12

【図1】

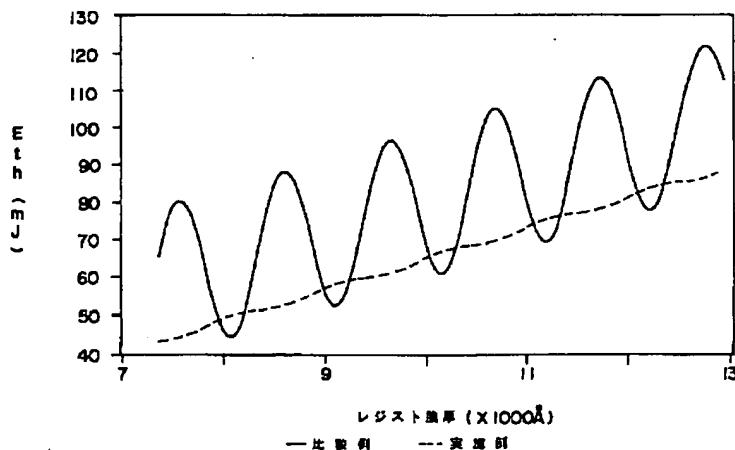


【図2】



【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 木下 博文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.